

8)

**PHOTOSENSITIVE BODY****Publication number:** JP1207755**Publication date:** 1989-08-21**Inventor:** UEDA HIDEAKI**Applicant:** MINOLTA CAMERA KK**Classification:****- international:** **G03G5/06; G03G5/06;** (IPC1-7): C09B67/50; G03G5/06**- european:** G03G5/06H6**Application number:** JP19880033048 19880215**Priority number(s):** JP19880033048 19880215**Report a data error here****Abstract of JP1207755**

**PURPOSE:**To improve sensitivity and to prevent image fog by incorporating in a photosensitive layer, titanyl phthalocyanine having a crystal structure exhibiting X-ray diffraction peaks at the positions of specified Bragg angles. **CONSTITUTION:**The titanyl phthalocyanine to be incorporated in the photosensitive layer has the crystal structure exhibiting X-ray diffraction peaks at the positions of the following Bragg angles ( $2\theta$  or  $-0.2$  deg.); 6.7 deg., 7.4 deg., 10.2 deg., 12.6 deg., 15.2 deg., 16.0 deg., 17.1 deg., 18.2 deg., 22.4 deg., 23.2 deg., 24.2 deg., 25.2 deg., and 28.5 deg., thus permitting the obtained photosensitive body, irrespective of monolayer type or laminated type, to have all of the necessary fundamental electrophotographic characteristics, such as charge retainivity high sensitivity, repetition, stability, resistance to dielectric breakdown, abrasion resistance, durability humidity resistance, transferability, cleaning performance, and storage stability, and further, good sensitivity even when it is used for the photosensitive bodies of a laser printer, etc., using laser beams of 780nm long wavelength, and not to cause image fog and the like.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**This Page Blank (uspto)**

8)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-207755

⑬ Int. Cl.

G 03 G 5/06  
C 09 B 67/50

識別記号

3 7 1

庁内整理番号

6906-2H

⑭ 公開 平成1年(1989)8月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 感光体

⑯ 特 願 昭63-33048

⑰ 出 願 昭63(1988)2月15日

⑱ 発 明 者 植 田 秀 昭 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ  
ノルタカメラ株式会社内

⑲ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル  
社

明 細 書

1. 発明の名称

感 光 体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性基板上に、少なくとも感光層を有する感光体において、上記感光層が、X線回折において、ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $6.7^\circ$ 、 $7.4^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.6^\circ$ 、 $15.2^\circ$ 、 $16.0^\circ$ 、 $17.1^\circ$ 、 $18.2^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $23.2^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.2^\circ$ 、 $28.5^\circ$ の位置にX線回折ピークを示す結晶構造をしたチタニルフタロシアニンを含む感光層であることを特徴とする感光体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、チタニルフタロシアニンを含む感光層を有する感光体に係わり、特に長波長域に

高感度を有する感光体に関する。

従来の技術

一般に電子写真においては、感光体の感光層表面に帯電、露光を行なって帯電潜像を形成し、これを現像剤で現像して可視化させ、その可視像をそのまま直接感光体上に定着させて複写像を得る直接方式、また感光体上の可視像を紙などの転写材上に転写し、その転写像を定着させて複写像を得る粉像転写方式あるいは感光体上の帯電潜像を転写紙上に転写し、転写紙上の帯電潜像を現像、定着する潜像転写方式等が知られている。

この種の電子写真法に使用される感光体の感光層を構成する材料として、従来よりセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機光導電性材料が知られている。これらの光導電性材料は数多くの利点、例えば、暗所で電荷の放逸が少ないこと、あるいは光照射によって速やかに電荷を放逸できることなどの利点を持っている反面、各種の欠点を持っている。例えば、セレン系感光体では、製造する条件が難しく、製造コストが高く、また熱や

機械的な衝撃に弱いため取り扱いに注意を要する。

硫化カドミウム系感光体や酸化亜鉛感光体では、多湿の環境下で安定した感度が得られない点や、増感剤として添加した色素がコロナ帯電による帯電劣化や露光による光退色を生じるため、長期に渡って安定した特性を与えることができないという欠点を有している。

一方、ポリビニルカルバゾールをはじめとする各種の有機光導電性材料が提案されてきたが、これらの有機光導電性材料は、前述の無機光導電性材料に比べ、成膜性、軽量性などの点で優れているが、未だ充分な感度、耐久性および環境変化による安定性の点で無機光導電性材料に比べ劣っている。

近年、電荷の発生と輸送という機能を分離した積層型感光体が提案され、有機系光導電性材料を使用した従来の感光体の欠点が大幅に改良された結果、有機感光体が実用化され、急速な進歩を遂げつつある。

積層型感光体は金属アルミニウム、銅等の導電

59-166959号公報に記載されている。

上記技術は、チタニルフクロシアニンを蒸着し、次いで、可溶性溶剤の蒸気に接触させて得られるチタニルフクロシアニン膜であり、かつある特定の赤外吸収スペクトルおよびX線回折スペクトルを呈する結晶構造をしたチタニルフクロシアニン膜を電荷発生層に使用すると750nm以上の長波長域においても、優れた光感度を有する感光体が得られると開示している。

又、特開昭62-272272号公報には、X線回折図において、7.6、10.2、12.6、13.2、15.1、16.2、17.2、18.3、22.5、24.2、25.3、28.6、29.3、31.5にX線回折ピークを有するα型のチタニルフクロシアニンとX線回折図において7.4、9.2、10.3、13.0、14.9、15.3、15.9、18.6、20.6、23.2、25.5、26.2、27.0、32.7にX線回折ピークを有するβ型のチタニルフクロシアニンが開示されている。

性基板上に電荷発生層と電荷輸送層を順次積層した構成を有する。

これらの積層型感光体は、電荷保持性、高感度、繰り返し安定性、耐絶縁破壊性、耐摩耗性、耐久性、耐湿性、転写性、クリーニング保存安定性などの基本的な条件を満たすことが要求される。

さらに、積層型感光体は発光波長780nm付近を光源としたレーザープリンク用としても使用され、反転現像時での高い画像信頼性、繰り返し安定性が要求されるようになった。

このような積層型感光体の電荷発生層に使用される有機光導電性材料の1つとしてフクロシアニン系顔料が知られている。

しかし、フクロシアニン系顔料は長波長域での光感度に劣るため、例えば発光波長780nm付近の長波長光を光源とするレーザープリンク用の感光体への適用には不適であり、感度が悪く、画像カブリが生じたりする。

フクロシアニンの光感度域を長波長域に持たせ感度特性の改善を図る技術が、例えば、特開昭

特開昭62-67094号公報には、X線回折図において、9.3、10.6、13.2、15.1、15.7、16.1、20.8、23.3、26.3、27.1にX線回折ピークを有するβ型類似のチタニルフクロシアニンが開示されている。

本願が開示しようとするチタニルフクロシアニンはその結晶構造が上記技術に開示されるチタニルフクロシアニンの結晶構造とはX線回折的に全く異なる構造で構成されている。

本発明は新規な結晶型を有するチタニルフクロシアニンを使用した感光体を提供する。

#### 発明が解決しようとする課題

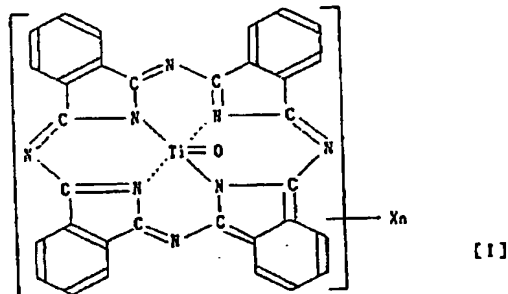
本発明は、従来のフクロシアニン系顔料が長波長域での光感度に劣るため、例えば発光波長780nm付近の長波長光を光源とするレーザープリンク用の感光体への適用には不適であり、感度が悪く、画像カブリが生じたりするという課題を解決しようとするものである。

#### 課題を解決するための手段

本発明は、上記課題を解決するために、導電性

基板上に、少なくとも感光層を有する感光体において、上記感光層が、X線回折において、ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $6.7^\circ$ 、 $7.4^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.6^\circ$ 、 $15.2^\circ$ 、 $16.0^\circ$ 、 $17.1^\circ$ 、 $18.2^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $23.2^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.2^\circ$ 、 $28.5^\circ$ の位置にX線回折ピークを示す結晶構造をしたチタニルフタロシアニンを含む感光層であることを特徴とする感光体を用いるものである。

本発明で用いられるチタニルフタロシアニンは、一般式[1]



この一次処理は公知の摩砕装置のうちボールミル、サンドミル、アイライタ等を使用すれば、本発明の最終生成物の結晶形に成長させる結晶核としては十分微小には処理することができず、LIMMAC (Linear Induction Motor Mixing and Crashing; 富士電機株式会社製) 等を用いれば、十分微小に摩砕することが可能であり、このとき得られた微小粉はアモルファス状態にあり、本発明の最終生成物の結晶核になり得ることが本発明者により確かめられている。

さらに前記微小粉を、本発明特有の結晶構造にするためには、塩素系脂肪族炭化水素の溶媒中で、結晶成長を行う二次処理が必要である。

前記一次処理及び二次処理を経て得られた本発明のチタニルフタロシアニンをX線回折法によって測定した、X線回折スペクトル図が、第1図である。第1図には上記方法によりブラッグ角 $5^\circ$ から $40^\circ$ の範囲の測定結果を示している。

本発明で使用する他のハロゲン原子等の置換体等もその置換位置又はその置換数の相違に拘ら

(式中Xはハロゲン原子又はニトロ基を表わし、nは0~8の整数を示す。)

で表される構造を有する化合物である。

一般式[1]の化合物のうち、無置換体及び、テトラハロゲン置換体が特に好適である。

本発明で使用するチタニルフタロシアニンは、特開昭61-217050等で公知の方法等により得られる $\alpha$ 型のチタニルフタロシアニンを出発物質として、本発明特有のX線回折的に特有の結晶構造に結晶変換させる。以下、これを詳細に説明する。

まず、前記した $\alpha$ 型のチタニルフタロシアニンを、微小粉に一次処理する。このとき、本発明特有の結晶構造に結晶変換させる為には前記した微小粉が概ね $0.1 \mu\text{m}$  <sup>MTF</sup> <sub>MTF</sub> なくてはならず、さらにこの微小粉は結晶的にアモルファスな状態でなくてはならない。これは、この微小粉が、前記した出発物質の $\alpha$ 型チタニルフタロシアニンを本発明の最終生成物の結晶形に変換させるための結晶核に変化させる必要からである。

ず、それらのX線回折図には共通の前記の特有のピークが認められる。

本発明のチタニルフタロシアニンはそのイオン化ポテンシャルが $5.0 \sim 5.4 \text{ eV}$ であり、イオン化ポテンシャルは公知の手段、例えば表面分析装置(AC:1; 理研計器(株)製)を使用して測定することができる。

第2図B至第4図には、本発明以外のチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトル図を示してある。第2図は、 $\alpha$ 型のチタニルフタロシアニン、第3図は $\beta$ 型のチタニルフタロシアニン、第4図は類似 $\beta$ 型のチタニルフタロシアニンの結晶構造を反映しており、本発明のX線回折スペクトル図とは明らかに異なっていることがわかる。

本発明のチタニルフタロシアニンをを用いた感光体の構成例を第5図から第9図に模式的に示す。

第5図は、導電性基板(1)上に電荷発生物質(3)と電荷輸送物質(2)を結着樹脂に配合した感光層(4)が形成された感光体であり、電荷発生物質(3)として本発明のチタニルフタロシアニンが

用いられている感光体の構成例を示す。

第6図は、感光層として電荷発生層(6)と、電荷輸送層(5)を有する積層型感光体であり、電荷発生層(6)の表面に電荷輸送層(5)が形成されている感光体の構成例を示す。

電荷発生層(6)中に本発明のチタニルフタロシアニンが結着樹脂に配合されている。

第7図は、第2図と同様に電荷発生層(6)と、電荷輸送層(5)を有する積層型感光体であるが、第2図とは逆に電荷輸送層(5)の表面に電荷発生層(6)が形成されている感光体の構成例を示す。

第8図は、第1図の感光体の表面にさらに表面保護層(7)を設けたものであり、感光層(4)は電荷発生層(6)と、電荷輸送層(5)を有する積層型感光体の構成例を示す。

第9図は、導電性基板(1)と感光層(4)の間に中間層(8)を設けたものであり、中間層(8)は接着性の改良、施工性の向上、基体の保護、基体からの感光層への電荷注入性改善のために設けた感光体の構成例を示す。

の時の感光層の厚さは3~30 $\mu$ m、好ましくは5~20 $\mu$ mがよい。

使用するチタニルフタロシアニンの量が少な過ぎると感度が悪く、多過ぎると帯電性が悪くなったり、感光層の機械的強度が弱くなったりする。感光層中に占めるチタニルフタロシアニンの割合は樹脂1重量部に対して0.01~3重量部、好ましくは、0.2~2重量部の範囲がよい。また、それ自身結着樹脂として使用できる電荷輸送物質たとえばポリビニルカルバゾールなどの場合は、チタニルフタロシアニンの添加量は電荷輸送物質1重量部に対して0.01~0.5重量部使用するのが好ましい。

積層型感光体を作製するには、導電性支持体上にチタニルフタロシアニンを適当な溶剤もしくは必要があれば結着樹脂を溶解させた溶液中に分散させて作製した塗布液を塗布乾燥した後、その上に電荷輸送物質および結着樹脂を含む溶液を塗布乾燥して得られる。このときの電荷発生層となるチタニルフタロシアニン層の厚みは4 $\mu$ m以下、

本発明の感光体は前記一般式で表されるチタニルフタロシアニンを1種または2種以上含有する感光層を有する。

各種の形態の感光体は知られているが、本発明の感光体はそのいずれの感光体で有ってもよい。

たとえば、支持体上にチタニルフタロシアニンを結着樹脂あるいは電荷輸送媒体中に分散させて成る感光層を設けた単層型感光体や、導電性基板上にチタニルフタロシアニンを主成分とする電荷発生層を設け、その上に電荷輸送層を設けた所謂積層型感光体がある。本発明のチタニルフタロシアニンは電荷発生物質として作用し、光を吸収すると極めて高い効率で電荷担体が発生し、発生した電荷担体はチタニルフタロシアニンを媒体として移送することもできるが、電荷輸送物質を媒体として輸送させた方がさらに効果的である。

単層型感光体を作製するためには、チタニルフタロシアニンの微粒子を樹脂溶液もしくは、電荷輸送物質と樹脂を溶解した溶液中に分散せしめ、これを導電性支持体上に塗布乾燥すればよい。こ

好ましくは2 $\mu$ m以下がよく、電荷輸送層の厚みは3~30 $\mu$ m、好ましくは5~50 $\mu$ mがよい。電荷輸送層中の電荷輸送物質の割合は結着樹脂1重量部に対して0.2~2重量部、好ましくは0.3~1.3重量部である。それ自身バインダーとして使用できる電荷輸送物質の場合は、他のバインダーを使用しなくてもよい。

本発明の感光体は結着樹脂とともに、ハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタレン、ジブチルフタレート、0-ターフェニルなどの可塑剤やクロラニル、テトラシアノエチレン、2,4,7-トリニトロフルオレノン、5,6-ジシアノベンゾキノン、テトラシアノキノジメタン、テトラクロル無水フタル酸、3,5-ジニトロ安息香酸等の電子吸引性増感剤、メチルバイオレット、ローダミンB、シアニン染料、ビリリウム塩、チアビリリウム塩等の増感剤を使用してもよい。本発明において使用される電気絶縁性の結着樹脂としては、電気絶縁性であるそれ自体公知の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂や光

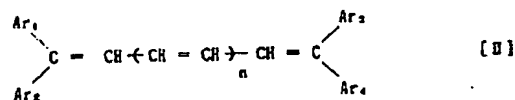
硬化性樹脂や光導電性樹脂等の結着樹脂を使用できる。適当な結着樹脂の例は、これに限定されるものではないが、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリカーボネイト、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、ステロール樹脂等の熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、ノラミン樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂；光硬化性樹脂；ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピロール等の光導電性樹脂である。これらは単独で、または組合せて使用することができる。これら電気絶縁性樹脂は単独で測定して $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗を有することが望ましい。

電荷輸送物質としては、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物、トリフェニル

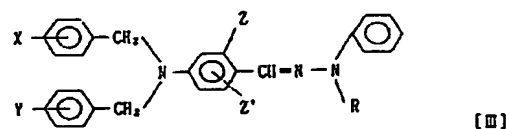
(*p*-ジエチルアミノフェニル)ピラリゾン、1-フェニル-3-フェニル-5-ピラゾロン、2-( $\alpha$ -ナフチル)-3-フェニルオキサゾール、2-(*p*-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンズオキサゾール、2-(*p*-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンゾチアゾール、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルノタン、1, 1-ビス(4-N, N-ジエチルアミノ-2-エチルフェニル)ヘプタン、N, N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、N, N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノチアジン、1, 1, 2, 2, テトラキス-(4-N, N-ジエチルアミノ-2-エチルフェニル)エタン、*p*-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン、*p*-ジフェニルルアミノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン、N-エチルカルバゾール-N-メチル-N-フェニルヒドラゾン、*p*-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N- $\alpha$ -ナフチ

ルタン化合物、オキサジアゾール化合物、カルバゾール化合物、スチルベン化合物、エナミン化合物、オキサゾール化合物、トリフェニルアミン化合物、テトラフェニルベンジジン化合物、アジン化合物等色々なものを使用することができるが、例えばカルバゾール、N-エチルカルバゾール、N-ビニルカルバゾール、N-フェニルカルバゾール、テトラセン、クリセン、ピレン、ペリレン、2-フェニルナフタレン、アザピレン、2, 3-ベンゾクリセン、3, 4-ベンゾピレン、フルオレン、1, 2-ベンゾフルオレン、4-(2-フルオレニルアゾ)レゾルシノール、2-*p*-アニソールアミノフルオレン、*p*-ジエチルアミノアゾベンゼン、カジオン、N, N-ジメチル-*p*-フェニルアゾアニリン、*p*-(シメチルアミノ)スチルベン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 5-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(*p*-ジエチルアミノスチリル)-5-

ル-N-フェニルヒドラゾン、*p*-ジエチルアミノベンズアルデヒド-3-メチルベンズチアゾリノン-2-ヒドラゾン、2-メチル-4-N, N-ジフェニルアノミ- $\beta$ -フェニルスチルベン、 $\alpha$ -フェニル-4-N, N-ジフェニルアノミ-スチルベン等を挙げることができる。さらに下記一般式[II]で示されるスチリル化合物；



〔式中Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>は置換基を有し、よいアリアル基を示す。nは0又は1を示す。〕または下記一般式[III]で示されるヒドラゾン化合物；

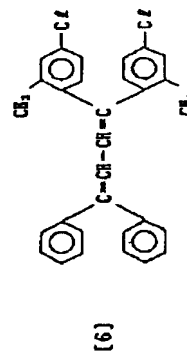
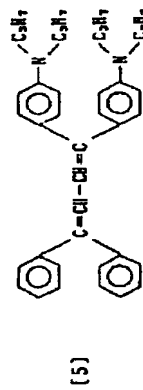
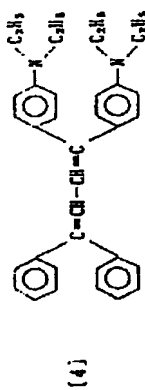
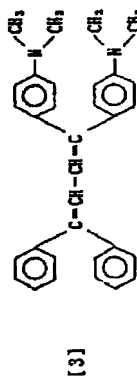
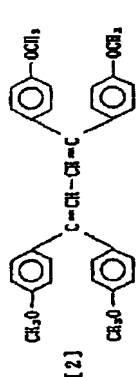
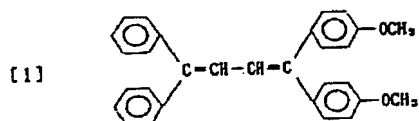


【式中、XおよびYはそれぞれ独立して、水素、低級アルキル基、メトキシ基、またはエトキシ基、Zは低級アルキル基、ベンジル基、低級アルコキシ基、フェノキシ基またはベンジルオキシ基、Z'は水素、アルキル基またはアルコキシ基、Rは低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、またはベンジル基を示す。】

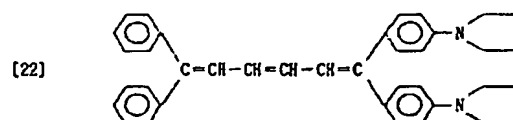
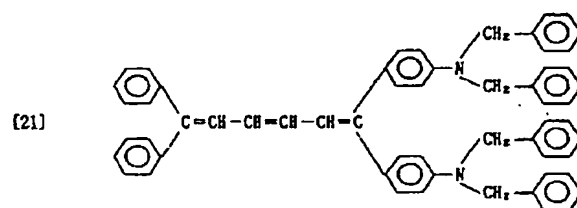
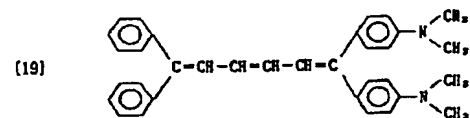
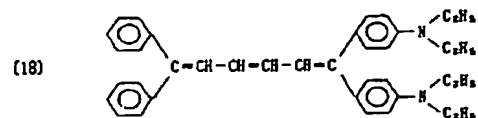
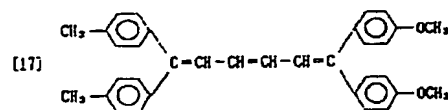
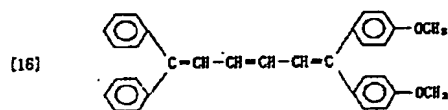
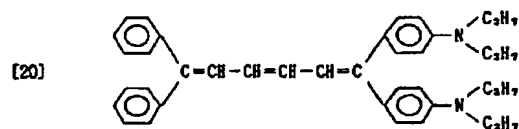
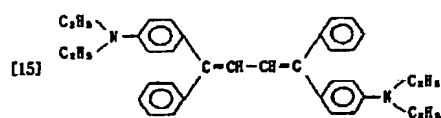
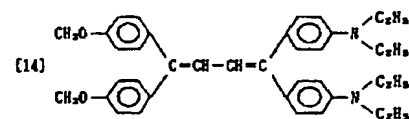
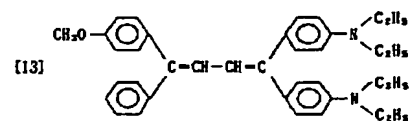
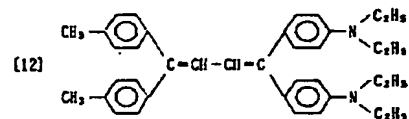
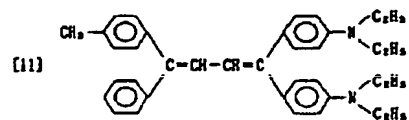
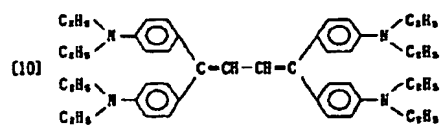
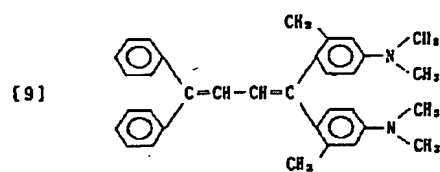
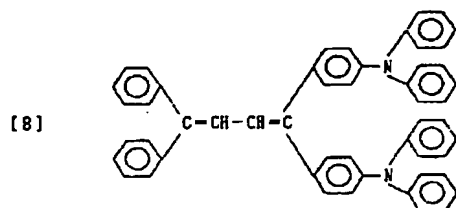
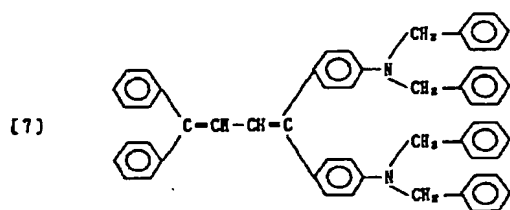
等を挙げることができる。これらの電荷輸送物質は単独または2種以上混合して用いられる。

上記電荷輸送物質の中では、一般式【I】で示されるスチリル化合物および一般式【II】で示されるヒドラゾン化合物が好ましく、特に一般式【I】で示されるスチリル化合物が好ましい。

一般式【II】で示されるスチリル化合物の具体例としては以下の化合物：

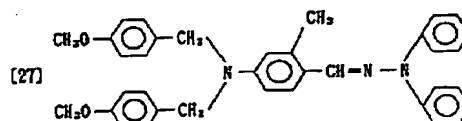
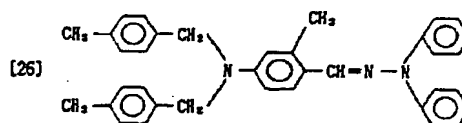
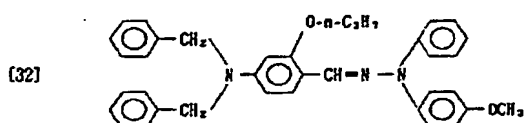
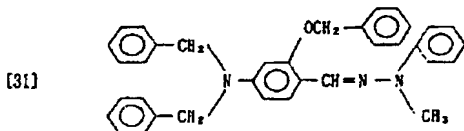
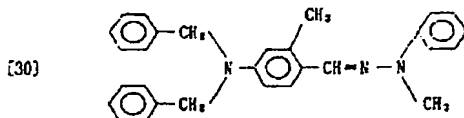
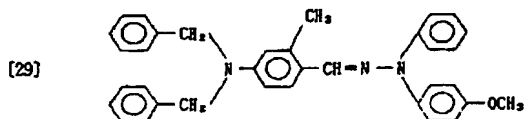
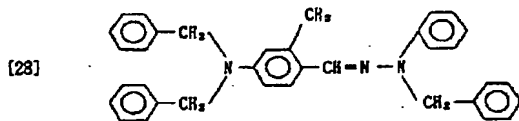
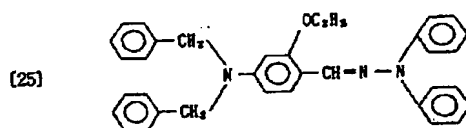
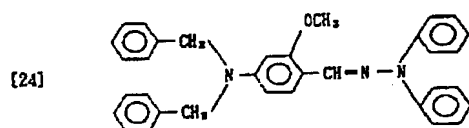
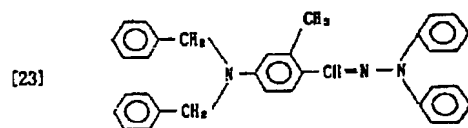




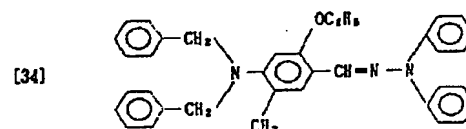
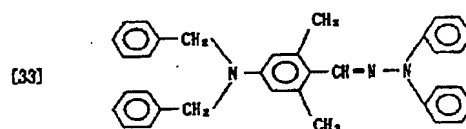


が挙げられ、[3]、[4]、[5]、[7]、[8]、[9]、[11]、[12]、[13]、[14]、[15]、[18]、で表わされる化合物が好ましい。

一般式[Ⅲ]で示されるヒドラゾン化合物の具体例としては以下の化合物が挙げられる；



<以下余白>



などが挙げられ、[23]、[24]、[25]、[29]、[32]、[33]で表わされる化合物が好ましい。

しかしながらこれらの化合物に限定されるものではない。

これらの電荷輸送物質は単独または2種以上混合して用いられる。

なお、以上のようにして得られる感光体にはい

ずれも必要に応じて接着層またはバリア層等の中間層及び、表面保護層を設けることができる。

中間層に用いられる材料としては、ポリイミド、ポリアミド、ニトロセルロース、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどのポリマーをそのまま、または酸化スズや酸化インジウムなどの低抵抗化合物を分散させたもの、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素などの蒸着膜等が適当である。

また中間層の膜厚は $1\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

表面保護に用いられる材料としては、アクリル樹脂、ポリアリール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂などのポリマーをそのまま、または酸化スズや酸化インジウムなどの低抵抗化合物を分散させたもの、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素などの蒸着膜など適当である。

また、有機プラズマ重合膜も使用できる。有機プラズマ重合膜は、必要に応じて酸素、窒素、ハロゲン、周期律表の第3族、第5族原子を含んでいてもよい。

得られたチタニルフタロシアニン5部を $50\text{ml}$ の濃硫酸に冷却しながら溶解し、この溶液を $500\text{ml}$ の水水中に撹拌しながら添加した。

析出した青色結晶を酸が無くなるまで水洗し、ろ取した。

得られたチタニルフタロシアニンをテフロンビースとともに粉砕機(LIMMAC(富士電機製))により、微粉末処理を行ない、この微粉末化された試料1部とジクロルエタン20部とを、還流ジクロルエタン中でスラリー化し、熟時ろ過し、乾燥して目的の試料を得た。

このようにして処理した後の試料のX線回折図が第1図である。

#### 作製2.

微粉末処理を施した試料を1, 1, 2トリクロルエタンとともに超音波ホモジナイザーで1時間超音波分散処理を行なった。

その後、試料と溶剤を分離、ろ過して、乾燥させ、目的の試料を得た。

本発明のチタニルフタロシアニンは機能分組型

また表面保護層の膜厚は、 $5\mu\text{m}$ 以下が望ましい。本発明の感光体に用いられる導電性支持体としては、銅、アルミニウム、銀、鉄、亜鉛、ニッケル等の金属や合金の箔ないしは板をシート状又はドラム状にしたものが使用され、あるいはこれらの金属を、プラスチックフィルム等に真空蒸着、無電解メッキしたもの、あるいは導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化錫等の導電性化合物の層を同じく紙あるいはプラスチックフィルムなどの支持体上に塗布もしくは蒸着によって設けられたものが用いられる。

#### 作製1.

0-フタロジニトリル10.2部、四塩化チタン3.8部を $\alpha$ -クロロナフタレン $50\text{ml}$ に懸濁させ、 $210^\circ\text{C}$ ~ $215^\circ\text{C}$ に加熱して、3時間反応させた。反応混合物を冷却し、結晶をろ取して、アセトン、メタノールで洗浄した。乾燥後、この暗青色の固体を還流ジメチルホルムアミド中で2回スラリー化し、熟時ろ過した後、アセトン洗浄した。

感光体の電荷発生層用材料として特に良好であり、本発明の感光体は長波長感度に優れており、レーザービームプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター等への適用に有用である。

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。なお、実施例中、特にことわらない限り「部」は「重量部」を表わすものとする。

#### 実施例1.

アルマイト処理を施した外径 $80\text{mm}$ 、長さ $350\text{mm}$ のアルミニウムドラムを支持体として用いる。

電荷発生材料の本発明チタニルフタロシアニン(作製1.)を用い、このチタニルフタロシアニン0.45部と、ポリビニルブチラール樹脂(アセチル化度3モル%以下、アチル化度68モル%、重合度1500)0.45部を、シクロヘキサノン100部とともにサンドグライNDERを用いて分散させ、この分散液を上記のアルミニウムドラム上に $0.3\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布することにより電荷発生層を形成した。

次に、この電荷発生層上に、[4]式で示される

スチリル化合物70部とポリカーボネート樹脂X-1300(帝人化成(株)製)70部とをジオキサンとシクロヘキサノンを7:3で混合させた混合溶剤に溶解させた塗布液を浸漬塗布し、これを乾燥させて膜厚が18 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した。

このようにして、アルミニウムドラム上に電荷発生層と電荷輸送層とが積層された機能分離型感光体を得た。

#### 実施例2～6

実施例1において、電荷輸送層に使用するCT材を式(5)(7)(12)および(28)(20)にかえること以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

#### 比較例1.

実施例において電荷発生材として第2図で示されるX線回折ピークをもつ $\beta$ 型チタニルフタロシアニンを用いて実施例1と同様の方法で感光体を作製した。

#### 比較例2.

実施例1において電荷発生材として第3図で示されるX線回折ピークをもつ $\beta$ 型チタニルフタロシアニンを用いて実施例1と同様の方法で感光体を作製した。

#### 比較例3.

実施例1において電荷発生材として第4図で示されるX線回折ピークをもつ類似 $\beta$ 型チタニルフタロシアニンを用いて実施例1と同様の方法で感光体を作製した。

得られた感光体を、光源レーザー光学系(波長780nm)に代えた電子写真複写機(EP-570Z:ミノルタカメラ(株)製)を用い、-6KVでコロナ帯電させ、初期表面電位 $V_0$ (V)、初期電位( $V_0$ )を1/2にするために要した露光量(半減露光量、 $E_{1/2}$ (erg/cm<sup>2</sup>))、1秒間暗中に放置したときの初期電位の減衰率DDR(%)について測定した。結果を表-1中に示す。

表-1

	$V_0$	$E_{1/2}$ erg/cm <sup>2</sup>	DDR. %
実施例1	-630	3.5	4.7
実施例2	-635	3.7	5.3
実施例3	-640	3.8	5.0
実施例4	-630	3.3	5.4
実施例5	-640	4.0	5.0
実施例6	-630	4.2	5.6
比較例1	-610	6.2	6.4
比較例2	-635	14.2	4.9
比較例3	-640	8.4	5.3

#### 発明の効果

上記のように、本発明の感光体によれば、単層型、積層型の感光体を問わず、一般に電子写真において感光体に要求される電荷保持性、高感度、繰り返し安定性、耐絶縁破壊性、耐摩耗性、耐久性、耐湿性、転写性、クリーニング性、保存安定

性等の基本特性を備え、かつ780nmの長波長レーザー光を使用するレーザープリンター等の感光体として使用しても良好な感度を有し、画像カブリ等が発生しないなどの効果を得る。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトル図である。

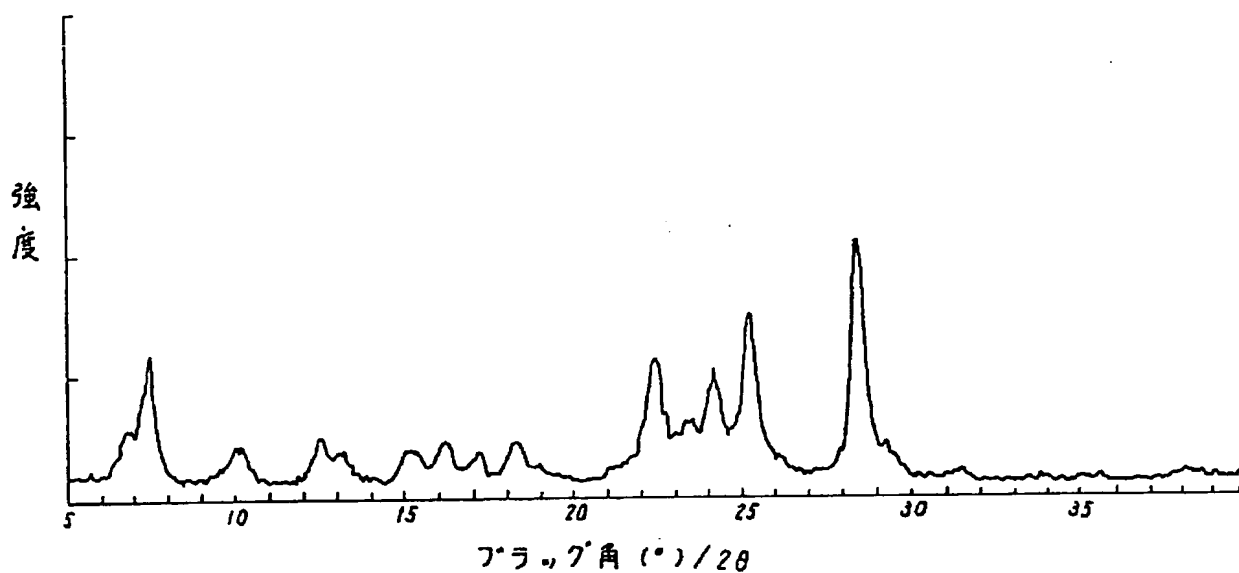
第2図<sup>1</sup>乃至第4図は本発明以外のチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトル図である。

第5図～第9図は本発明のチタニルフタロシアニンを用いた感光体の構成例を示す模式図である。

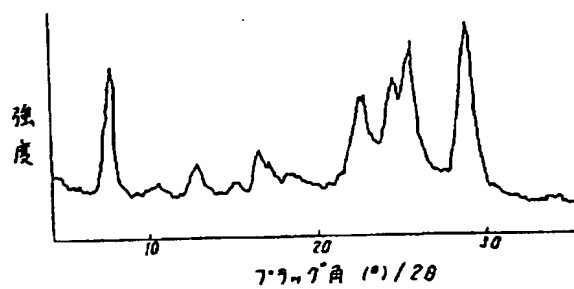
- |           |           |
|-----------|-----------|
| 1. 導電性基板  | 2. 電荷輸送物質 |
| 3. 電荷発生物質 | 4. 感光層    |
| 5. 電荷輸送層  | 6. 電荷発生層  |

出版人: ミノルタカメラ株式会社

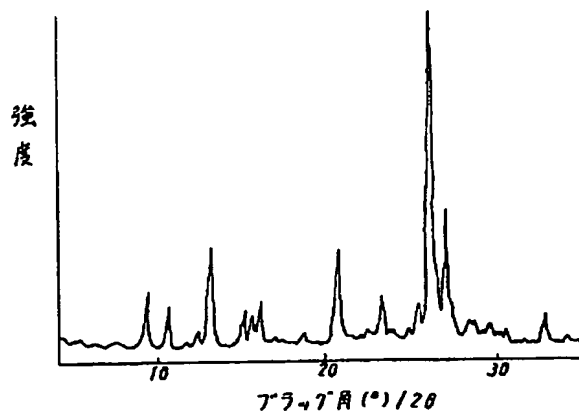
第 1 図



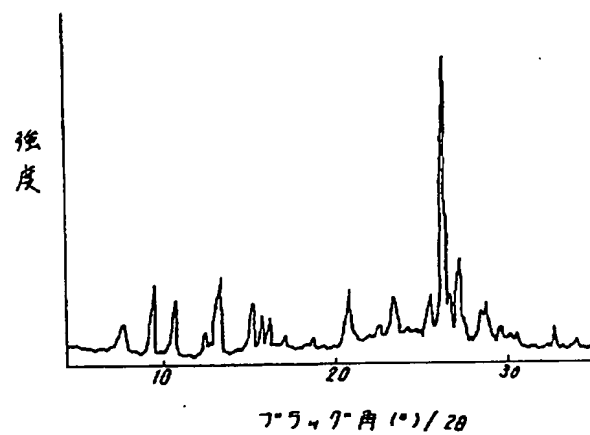
第 2 図



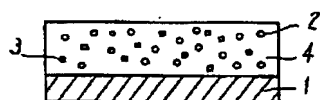
第 3 図



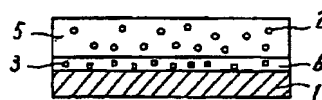
第 4 図



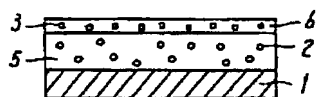
第 5 図



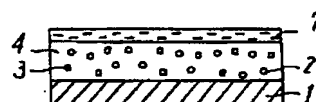
第 6 図



第 7 図



第 8 図



第 9 図

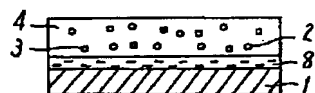
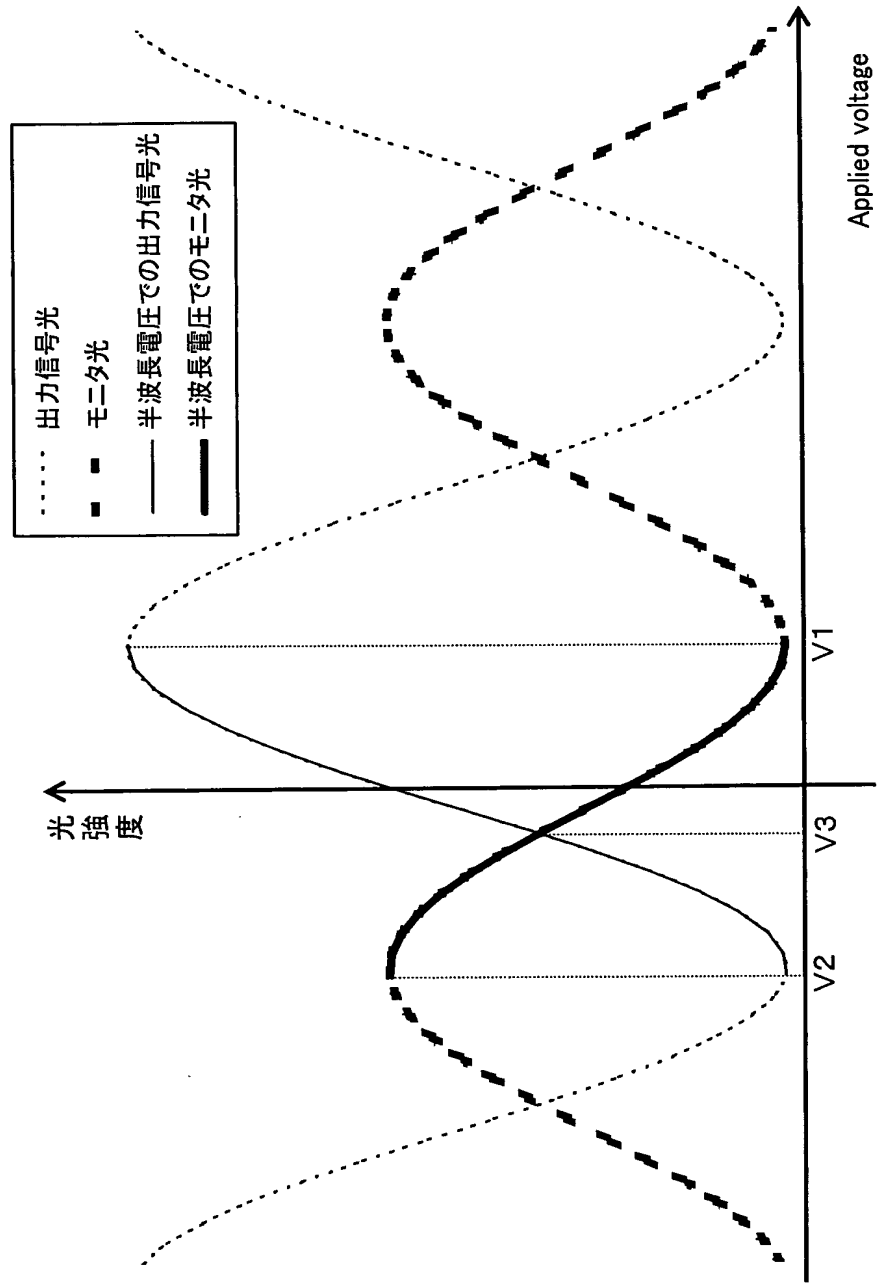


図4

【06-51534★】



**This Page Blank (uspto)**